

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-289086
(P2002-289086A)

(43) 公開日 平成14年10月4日 (2002. 10. 4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 J	1/304	H 0 1 J	9/02
	9/02		29/04
	29/04		31/12
	31/12		1/30
			C
			F

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-89373(P2001-89373)

(22) 出願日 平成13年3月27日 (2001. 3. 27)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 北村 伸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 塚本 健夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

Fターム(参考) 5C031 DD17

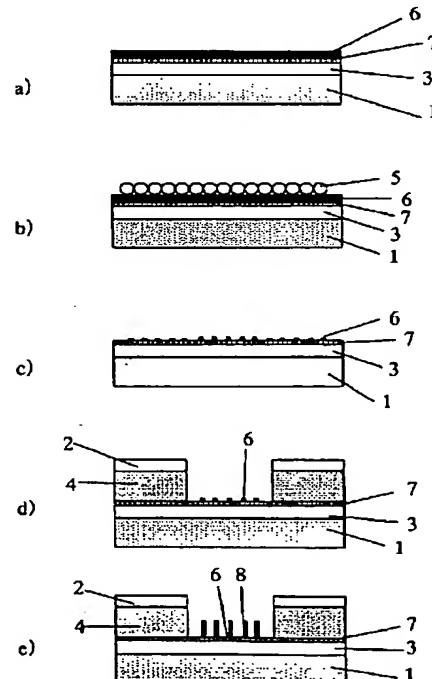
5C036 EF01 EF06 EG12 EH01 EH11

(54) 【発明の名称】 電子放出素子、電子源、画像形成装置、及び電子放出素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 カーボンファイバーの密度を制御して単位面積あたりの放出点を増加させ、電流密度が高く長寿命、並びに作製方法が単純な電子放出素子を提供する。

【解決手段】 基板1上に第一電極3と、該第一電極の近傍に配置され、該第一電極に対して高い電位を印加する第二電極2と、前記第一電極3上に複数の突起8とを有する電子放出素子であって、前記第一電極3上に形成された複数の突起8の各々が、前記第1電極3上に互いに間隔を置いて配置された複数の塊6の各々を核として成長したものである電子放出素子。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に第一電極と、該第一電極の近傍に配置され、該第一電極に対して高い電位を印加する第二電極と、前記第一電極上に複数の突起と、を有する電子放出素子であって、前記第一電極上に形成された複数の突起の各々が、前記第一電極上に互いに間隔を置いて配置された複数の塊の各々を核として成長したものである事を特徴とする電子放出素子。

【請求項 2】 前記突起は、カーボンを主成分としたアスペクト比の高い突起物である事を特徴とする請求項 1 に記載の電子放出素子。

【請求項 3】 前記突起は、少なくとも、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、グラファイトファイバー、アモルファスカーボンファイバー、ダイヤモンドライクカーボン、ダイヤモンド、ダイヤモンドファイバーから選択されたものである事を特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電子放出素子。

【請求項 4】 前記塊は、カーボンファイバーの成長を促進する触媒機能を有する導電性材料である事を特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項 5】 前記導電性材料は金属である事を特徴とする請求項 4 に記載の電子放出素子。

【請求項 6】 前記塊は、カーボン、Fe、Ni、Co、Rh、Pd、Pt から選択された材料を主成分とすることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項 7】 電子放出素子を複数個、結線してなる電子源であって、該電子放出素子が請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の電子放出素子であることを特徴とする電子源。

【請求項 8】 請求項 7 に記載の電子源と、該電子源から放出された電子によって画像を形成する画像形成部材とを備えることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 9】 第一及び第二電極と、該第一電極上に配置されたカーボンを主成分とする複数の突起と、を有する電子放出素子の製造方法であって、第一及び、第二電極を形成する工程と、前記第一電極上に、カーボンの成長を促進せしめる材料を含む膜を形成する工程と、前記膜を複数の領域に分割する工程と、前記分割された領域から、カーボンを主成分とする突起を成長させる工程と、を有する事を特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項 10】 前記膜を複数の領域に分割する工程が、前記膜上に複数の粒子を並べ、該粒子をマスクとして前記膜をエッチングする工程を含むことを特徴とする請求項 9 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 11】 前記粒子が互いに接触するように配置されることを特徴とする請求項 10 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 12】 前記粒子が、シリカを主成分とする事を特徴とする請求項 10 または 11 に記載の電子放出素

子の製造方法。

【請求項 13】 前記粒子をマスクとして、前記膜をエッチングする工程が、前記粒子を同時にエッチングして除去する工程である事を特徴とする請求項 10 乃至 12 のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 14】 前記膜と前記第一の電極との間にエッチングを抑制する層を配置する工程をさらに有する事を特徴とする請求項 9 乃至 13 のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 15】 前記カーボンを主成分とする突起を形成する工程が、炭素化合物ガスを原料として気相成長法により形成する工程を含む事を特徴とする請求項 9 乃至 14 のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 16】 前記カーボンを主成分とする突起が、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、グラファイトファイバー、アモルファスカーボンファイバー、ダイヤモンドライクカーボン、ダイヤモンド、ダイヤモンドファイバーのいずれかからなることを特徴とする請求項 9 乃至 15 のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 17】 基板上に配置された導電性膜と、該導電性膜と電気的に接続するように配置されたカーボンを主成分とする複数のファイバーとを有する電子放出素子の製造方法であって、基板上に導電性膜を形成する工程と、該導電性膜上に炭素の成長を促進する材料を有する層を形成する工程と、該炭素の成長を促進する材料を有する層を所望の形状にパターンニングする工程と、該パターンニング工程により所望形状にパターンニングされた前記炭素の成長を促進する材料を有する層にカーボンを主成分とするファイバーを形成する工程と、を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項 18】 基板上に配置された導電性膜と、該導電性膜と電気的に接続するように配置されたカーボンを主成分とする複数のファイバーとを有する電子放出素子の製造方法であって、基板上に導電性膜を形成する工程と、該導電性膜上に炭素の成長を促進する材料を有する層上に粒子を複数配置する工程と、該粒子をマスクとして、該炭素の成長を促進する材料を有する層をエッチングすることにより、該炭素の成長を促進する材料を有する層を所望の形状にパターンニングする工程と、該所望形状にパターンニングされた前記炭素の成長を促進する材料を有する層上にカーボンを主成分とするファイバーを形成する工程と、を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項 19】 前記複数の粒子は互いに接触して配置されることを特徴とする請求項 18 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 20】 基板上に配置された導電性膜と、該導電性膜と電気的に接続するように配置されたカーボンを

主成分とする複数のファイバーとを有する電子放出素子の製造方法であって、基板上に導電性膜を形成する工程と、該導電性膜上に炭素の成長を促進する材料を有する層を複数、互いに離間して形成する工程と、該複数の炭素の成長を促進する材料を有する層の各々の上にカーボン主成分とするファイバーを形成する工程と、を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子放出素子、これを用いた電子源、画像形成装置、及び電子放出素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属に対し $10^6\text{V}/\text{cm}$ 以上の強電界をかけて金属表面から電子を放出させる電界放出型(FE型)電子放出素子が注目されている。

【0003】FE型電子放出素子の例としては、基板から略鉛直方向に円錐あるいは四角錐の形状をなしたものの、例えばC. A. Spindt, "Physical Properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones", J. Appl. Phys., 47, 5248 (1976)等を開示されたもの(以下スピント型)が知られている。スピント型電子放出素子の模式図を図11に示す。図11において、1は基板、2はゲート電極、3はカソード電極、4は絶縁層、115はエミッタ、116は陽極、117はビーム形状である。動作原理は、ゲート電極2にエミッター115に対して正の電圧を印加すると、先鋭化されたエミッター115の先端に電界集中が起こり、電子が放出されるというものである。

【0004】その他の構造として、エミッターにカーボンナノチューブ等のカーボンファイバーを用いたものが特開平9-221309号公報などに開示されている。図12に示すように、カーボンナノチューブエミッタに対して、引き出し電極に適当な正の電位を与え、電子放出を行わせるものである。

【0005】また、カーボンナノチューブを細孔内に形成した電子源の例が特開平10-12124号公報や、特開2000-86216号公報に開示されている。図13に特開2000-86216号公報の電子放出素子を示す。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】自発光型画像表示装置等の画像形成装置には、CRTのような高輝度を得る事が要求される。また、消費電力の低減のため、駆動電圧の低下及び、冷陰極エミッタからの放出電子量の増大が要求されている。さらに画素毎の電流量分布が少なく、長時間安定した電子放出および、蛍光体の発光が必要となる。

【0007】蛍光体及び、冷陰極の寿命を考慮しながら、長時間高輝度を得つづけるためには、単位面積あたりの冷陰極個数を増大させ、個々の冷陰極からの放出電流を低減しなければならない。また、駆動電圧を低下するためには、電界集中が起こり易いように、スピント型の先端のような、先鋭化された構造を設けなければならない。

【0008】カーボンナノチューブ等のカーボンファイバー(カーボン主成分とするファイバー)は、高いアスペクト比を持ち電界が集中し易く、低電圧にて電子放出を行わせる事ができ、個々の形状が微細であり単位面積あたり、高密度に集積配置する事が可能である。さらに、気相成長法等により大面積にわたり安価に製造する事ができるという利点もあり、画像形成装置等の冷陰極として適した材料である。

【0009】カーボンナノチューブ等のカーボンファイバーを、デバイスの所望の位置に配置する方法は、アーク放電法や、レーザーアブレーション法により作製したカーボンナノチューブを精製した後、ペーストに混ぜて塗布する方法や、触媒金属薄膜を基板上に形成し、熱処理やエネルギービームの照射等により微粒子に変え、原料ガスを供給して加熱する事により、触媒微粒子を核としてカーボンファイバーを成長させる方法がある。

【0010】カーボンナノチューブ等のカーボンファイバーを、画像形成装置の冷陰極として製造する際に、ここで問題が発生する。

【0011】従来のカーボンファイバーの製造方法では、カーボンファイバーを、適度な間隔において規則正しく配置する事が困難であり、カーボンファイバーの密度を均一性高く制御することが困難であった。従来の方法で作製したカーボンファイバーを用いた電子放出素子では、カーボンファイバーの集積密度が高く、個々のファイバーに均等に電界をかける事が困難である。このため、必要な電流密度を得るために印加する電圧の増大を招き、ファイバーの集積密度の割に電子放出点の密度が少ないという傾向があった。

【0012】カーボンファイバーを画像形成装置の電子放出素子としてより好適に用いるには、カーボンファイバーの集積密度を制御して、個々のファイバーに十分に電界がかかるような構造とし、電子放出点を増やして個々のファイバーからの放出電子量を低減しつつ、1画素あたりの電流密度を増加させる必要がある。

【0013】本発明は、上記のような課題を解決するためになされたもので、その目的とするところは、カーボンファイバーの密度を制御して単位面積あたりの放出点を増加させ、電流密度が高く長寿命、並びに作製方法が単純な電子放出素子、これを用いた電子源、画像形成装置、及び電子放出素子の製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の電子放出素子は、基板上に第一電極と、該第一電極の近傍に配置され、該第一電極に対して高い電位を印加する第二電極と、前記第一電極上に複数の突起と、を有する電子放出素子であって、前記第一電極上に形成された複数の突起の各々が、前記第一電極上に互いに間隔を置いて配置された複数の塊の各々を核として成長したものである事を特徴とする。

【0015】本発明の電子放出素子においては、前記突起は、カーボンを主成分としたアスペクト比の高い突起物である事が好ましい。

【0016】また、前記突起は、少なくとも、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、グラファイトファイバー、アモルファスカーボンファイバー、ダイヤモンドライクカーボン、ダイヤモンド、ダイヤモンドファイバーから選択されたものである事が好ましい。

【0017】また、前記塊は、カーボンファイバーの成長を促進する触媒機能を有する導電性材料である事が好ましく、前記導電性材料は金属である事がより好ましい。

【0018】また、前記塊は、カーボン、Fe、Ni、Co、Rh、Pd、Ptから選択された材料を主成分とすることが好ましい。

【0019】本発明の電子源は、電子放出素子を複数個、結線してなる電子源であって、該電子放出素子が上記電子放出素子であることを特徴とする。

【0020】本発明の画像形成装置は、上記電子源と、該電子源から放出された電子によって画像を形成する画像形成部材とを備えることを特徴とする。

【0021】本発明の電子放出素子の製造方法の第一は、第一及び第二電極と、該第一電極上に配置されたカーボンを主成分とする複数の突起と、を有する電子放出素子の製造方法であって、第一及び、第二電極を形成する工程と、前記第一電極上に、カーボンの成長を促進せしめる材料を含む膜を形成する工程と、前記膜を複数の領域に分割する工程と、前記分割された領域から、カーボンに主成分とする突起を成長させる工程と、を有する事を特徴とする。

【0022】本発明の電子放出素子の製造方法の第一においては、前記膜を複数の領域に分割する工程が、前記膜上に複数の粒子を並べ、該粒子をマスクとして前記膜をエッチングする工程を含むことが好ましく、前記粒子が互いに接触するように配置されることがより好ましい。

【0023】また、前記粒子が、シリカを主成分とする事が好ましい。

【0024】また、前記粒子をマスクとして、前記膜をエッチングする工程が、前記粒子を同時にエッチングして除去する工程である事が好ましい。

【0025】また、前記膜と前記第一の電極との間にエ

ッチングを抑制する層を配置する工程をさらに有する事が好ましい。

【0026】また、前記カーボンを主成分とする突起を形成する工程が、炭素化合物ガスを原料として気相成長法により形成する工程を含む事が好ましい。

【0027】また、前記カーボンを主成分とする突起が、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、グラファイトファイバー、アモルファスカーボンファイバー、ダイヤモンドライクカーボン、ダイヤモンド、ダイヤモンドファイバーのいずれかからなることが好ましい。

【0028】本発明の電子放出素子の製造方法の第二は、基板上に配置された導電性膜と、該導電性膜と電気的に接続するように配置されたカーボンに主成分とする複数のファイバーとを有する電子放出素子の製造方法であって、基板上に導電性膜を形成する工程と、該導電性膜上に炭素の成長を促進する材料を有する層を形成する工程と、該炭素の成長を促進する材料を有する層を所望の形状にパターンニングする工程と、該パターンニング工程により所望形状にパターンニングされた前記炭素の成長を促進する材料を有する層にカーボンに主成分とするファイバーを形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0029】本発明の電子放出素子の製造方法の第三は、基板上に配置された導電性膜と、該導電性膜と電気的に接続するように配置されたカーボンに主成分とする複数のファイバーとを有する電子放出素子の製造方法であって、基板上に導電性膜を形成する工程と、該導電性膜上に炭素の成長を促進する材料を有する層を形成する工程と、該炭素の成長を促進する材料を有する層上に粒子を複数配置する工程と、該粒子をマスクとして、該炭素の成長を促進する材料を有する層をエッチングすることにより、該炭素の成長を促進する材料を有する層を所望の形状にパターンニングする工程と、該所望形状にパターンニングされた前記炭素の成長を促進する材料を有する層上にカーボンに主成分とするファイバーを形成する工程と、を有することを特徴とし、前記複数の粒子は互いに接触して配置されることが好ましい。

【0030】本発明の電子放出素子の製造方法の第四は、基板上に配置された導電性膜と、該導電性膜と電気的に接続するように配置されたカーボンに主成分とする複数のファイバーとを有する電子放出素子の製造方法であって、基板上に導電性膜を形成する工程と、該導電性膜上に炭素の成長を促進する材料を有する層を複数、互いに離間して形成する工程と、該複数の炭素の成長を促進する材料を有する層の各々の上にカーボンに主成分とするファイバーを形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0031】

【発明の実施の形態】以下に図面を参照して、本発明の好適な実施の形態の一例を例示的に詳しく説明する。た

だし、この実施の形態に記載されている構成部品の寸法、材質、形状、その相対配置などは、特に、特定の記載がない限りは、この発明の範囲をそのみに限定する趣旨のものではない。

【0032】まず、本発明の特徴である電子放出素子の突起の形状均一化及び、密度制御処理について、以下に説明する。

【0033】本発明において、「カーボンを主成分とするファイバー」あるいは「カーボンファイバー」とは、カーボンナノチューブ、グラファイトファイバー、アモルファスカーボンファイバー、ダイヤモンドファイバーを含む。カーボンを主成分とするファイバーの合成方法としては、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長法（以下CVDと記述）等が代表的であり、さらにCVD法には、熱CVD法、プラズマエンハンスCVD法がある。電子放出素子等の電子デバイスにカーボンファイバーを陰極として搭載する手段としては、選択成長が可能であるため触媒微粒子を核としたCVD法が適している。

【0034】触媒微粒子を核としたCVD法は、有機物（炭素化合物）ガスの熱分解時に、基板上に直径10～30nm程のアイランド状の触媒材料が存在すると、その触媒材料と有機物が溶け合い、そこからカーボンファイバーが成長するものである。このため触媒粒子を所望の場所に配置しておけば、その領域にカーボンファイバーを選択的に配置する事が可能である。従って、「触媒」とは炭素（カーボン）の成長を促進する材料である。

【0035】本発明では、上記触媒材料をアイランド状にする（分割する）。具体的な一例としては、図4に示す様に、粒子をマスクとして触媒材料膜をエッチングする事により行う。

【0036】図4は、触媒材料のパターンを均一性高く配列する工程の概略図であり、図4-aは、これらの積層体の表面をマスク側から見た平面図、図4-bは断面図である。図4において、3は陰極電極（カソード電極）、6は触媒材料を含む層（触媒材料層）、及び5はマスク材料であり、本例では粒子である。

【0037】本発明によれば、触媒材料を含む膜上にマスクとなる粒子を複数配置し、当該触媒材料をエッチングしていくと、初期のマスク中心部に対応した触媒材料の膜が塊化する（分割される）。さらに触媒材料の各塊同士の位置（触媒材料塊の中心間距離 d ）は、前記複数の粒子（初期マスク）を接触するように配置した場合、初期マスク半径 r の2倍で規定され、各塊（分割された触媒材料を含む層）同士の間隔を $d=2r$ として制御できる。さらに初期マスク半径 r が選択可能であるため、間隔 d を任意に設定する事ができる。

【0038】この方法により、触媒材料の塊を所望の位置に形成した後、カーボンを主成分とするファイバーを

形成する。カーボンファイバーは、例えば炭素化合物ガスの熱分解により、触媒材料の塊から成長する。

【0039】炭素化合物ガスとしては例えばエチレン、メタン、プロパン、プロピレン、アセチレンなどの炭化水素ガス、あるいはエタノールやアセトンなどの有機溶剤の蒸気を用いることもある。

【0040】これらの工程において、マスク材料5と触媒材料層6を適当に選択する事によりカーボンファイバーを均一性高く密度制御が可能となる。触媒材料層6と陰極電極3材料とが、エッチングする際に選択性を持たない場合には、触媒材料層6と陰極電極3との間に、エッチングを抑制するための層である、「エッチングストップ層」を入れてもよい。触媒材料の種類は、成長させるカーボンファイバーの種により選択し、それに合わせて適当な、マスク材料、エッチング方法を組み合わせればよい。

【0041】上記のような工程により、カーボンファイバーの密度を制御する事ができ、個々のファイバーに電界がかかるようにする事で電子放出点を増大させる事ができる。よって個々のファイバーの放出量を低減しつつ、電流密度を増大する事が可能であり、電子放出材の寿命が向上する。画像形成装置として用いる場合には、輝度ムラがなく、蛍光体の劣化が抑制され長期にわたって均一な表示特性を有する。また、本発明の触媒材料を均一に微小塊化する工程は、通常のリソグラフィプロセスと同様、大面積にわたり安価に製造できる。

【0042】以下に、本発明の電子放出素子の製造方法の一例を説明する。

【0043】本発明の製造方法が有効となる電子放出素子構成の一例を図2に示す。図2-aは本実施の形態に係る電子放出素子の平面図、図2-bは図2-aにおけるA-A'断面図である。

【0044】図2において1は基板、2は引出し電極（ゲート電極）、3は陰極電極（カソード電極）、4は絶縁層、6は所望の間隔に配置された触媒塊（触媒材料層）、7はエッチングを抑制するための層である「エッチングストップ層」、8はカーボンを主成分とするファイバー（カーボンファイバー）である。

【0045】図1に本実施の形態の電子放出素子の製造方法の一例を示した。以下、図1に沿って本実施の形態の電子放出素子の製造方法の一例を順を追って説明する。

【0046】予め、その表面を十分に洗浄した、石英ガラス等の、絶縁性基板を基板1とし、基板1上に陰極電極3、エッチングストップ層7及び、触媒材料を含む層6を積層する（図1-a）。

【0047】陰極電極3、エッチングストップ層7及び、触媒材料層（触媒材料を含む層）6は、蒸着法、スパッタ法等の一般的真空製膜技術、フォトリソグラフィ技術などにより適宜形成される。

【0048】陰極電極3は導電性を有しており、例えば、炭素、金属、金属の窒化物、金属の炭化物、金属のホウ化物、半導体、半導体の金属化合物から適宜選択される。

【0049】エッチングストップ層7の材料は、後述の触媒材料層6及びマスク材料5により選択され、エッチングストップ層7を省略する場合もある。材料としては例えば、炭素、金属、金属の窒化物、金属の炭化物、金属のホウ化物、半導体、半導体の金属化合物から適宜選択される。エッチングストップ層7の厚さとしては、数nmから数 μm の範囲で設定される。また、エッチングストップ層7を配置する場合は、触媒材料層6と陰極電極3との電気的接続をとるために導電性を有する。

【0050】触媒材料層6の主材料は、Ni、Co、Fe、Cr、Rh、Pt、Pd、Y、La、Ceから選択された少なくとも1種以上の金属及び、これら金属の混合物、またはカーボン及び炭化物から適宜選択される。そして、触媒材料層6はカーボンファイバー8と陰極電極3との電気的接続をとるために導電性を有する。

【0051】次に、触媒材料層6上に、マスク材料5を形成する(図1-b)。マスク材料5はスピンコート法、散布法や、真空蒸着法、スパッタ法等の一般的真空製膜技術、フォトリソグラフィ技術により形成される。

【0052】マスク材料5として粒子を用いる場合は、ポリメチルメタクリレート(PMMA)等の有機物の粒子や、シリカやアルミナ等の無機物の粒子を用いる。また、フォトリソグラフィによりパターンニングした有機系レジスト、アイランド状に形成した、炭素、金属、金属の窒化物、金属の炭化物、金属のホウ化物、半導体、半導体の金属化合物から適宜選択される材料層をマスクとして用いることができる。複数の触媒塊6の密度制御だけでなく、個々の触媒塊6の間隔を均一性高く制御するには、有機及び、無機系の球状粒子を用いるのが好適である。例えばシリカの球状粒子の水溶液をスピンコート法により塗布し、焼成して水分を除去すれば、触媒材料層6上にシリカの球状粒子を並べる事ができる。本発明者等の知見によれば、シリカ球状粒子の水溶液の濃度を適当に調整する事により、複数の球状粒子を互いに接触した層を形成する事が可能である。

【0053】マスクパターン形状の面積(球状粒子の場合は直径)は、数十nmから数十 μm の範囲から適宜設定される。

【0054】次に、マスク材料5をマスクとして、触媒材料層6をエッチングする工程を行う(図1-c)。本エッチング工程は大きく2つのパターンに分類される。1) マスク材料5と共に触媒材料層6をエッチングしていく場合。2) マスク材料5に対して、触媒材料層6を選択的にエッチングしていく場合。がある。

【0055】エッチング方法としては、エッチング液に

よるウェットエッチング、エッチングガスによるドライエッチング、反応性イオンによるケミカルドライエッチング、直進性の高エネルギーイオンによるフィジカルドライエッチング等が用いられ、マスク材料5、触媒材料層6、及びエッチングストップ層7または陰極電極3材料との組み合わせで、適宜選択される。

【0056】本工程により触媒材料層6をエッチングしていくと、マスク材料5の形状に起因して、アイランド状の触媒塊(各々が分離された複数の触媒材料層)6が形成される。

【0057】本エッチング工程では、触媒塊6上にマスク材料5が残る場合がある(例えば上記2)の方法等)。その場合は、マスク材料5を焼成や、選択エッチングにより除去する工程が加えられる。

【0058】次に、上記積層構造の一部に、絶縁層4及び引き出し電極(ゲート電極)2を形成する(図1-d)。絶縁層4及び引き出し電極2は、蒸着法、スパッタ法等の一般的真空製膜技術、フォトリソグラフィ技術により形成される。

【0059】絶縁層4の材料としては、高電界に絶えられる耐圧の高い材料が望ましく、適宜選択される。絶縁層4の厚さとしては、数十nmから数十 μm の範囲で選択される。

【0060】引き出し電極2には導電性を有している材料が適宜選択される。引き出し電極2の厚さとしては、数nmから数 μm の範囲で設定される。好ましくは、炭素、金属、金属の窒化物、金属の炭化物の耐熱性材料が望ましい。

【0061】次に、露出している触媒塊6を核として、カーボンファイバー8を形成する(図1-e)。

【0062】カーボンファイバー8は、CVDによる核成長を利用した針状結晶の成長や、ひげ結晶の成長等を利用して形成する。カーボンファイバー8の形状はCVD法に用いる、ガスの種類、ガス分解の手段、流量、成長温度、触媒塊6の形状及び材料により制御される。また、CVD時に電界をかける事により形状を制御する場合もある。

【0063】尚、本発明におけるカーボンファイバーとは、「炭素を主成分とする柱状物質」あるいは、「炭素を主成分とする線状物質」を含有する。また、カーボンファイバーを構成する材料としては、TiC、ZrC、HfC、TaC、SiC、WC等の炭化物、アモルファスカーボン、グラファイト、ダイヤモンドライクカーボン、ダイヤモンド等の炭素化合物をも含む。

【0064】触媒を用いて有機物ガスを分解して出来るカーボンファイバーの例を図5、6に示す。各図では一番左側に光学顕微鏡レベル(〜1000倍)で見える形態、真中は走査電子顕微鏡(SEM)レベル(〜3万倍)で見える形態、右側は透過電子顕微鏡(TEM)レベル(〜100万倍)で見えるカーボンの形態を模式的

に示している。

【0065】図5に示す様に、グラフェンが円筒形状（円筒形が多重構造になっているものはマルチウォールナノチューブと呼ばれる）の形態をとるものはカーボンナノチューブと呼ばれ、特にチューブ先端を開放させた構造の時に、最もその閾値が下がる。

【0066】あるいは、カーボンナノチューブと同様に触媒を用い、比較的低温で生成されるカーボンファイバーを図6に示す。この形態のカーボンファイバーはグラフェンの積層体（このためグラファイトナノファイバーと呼ばれることがあるが、温度によりアモルファス構造の割合が増加する）で構成されている。

【0067】カーボンナノチューブとグラファイトナノファイバーは触媒の種類、及び分解の温度によって異なり、同一の触媒で、両方の構造を持つ物を温度によって選択可能である場合もあるし、どちらかの構造しか出来ない場合もある。

【0068】どちらのカーボンファイバーも電子放出の閾値が1V～10V/ μm 程度であり、本発明の電子放出部材として好ましい。

【0069】触媒としてはFe、Coなどがカーボンナノチューブの形成において一般的に使用されるが、Pd、Niにおいても本発明のカーボンファイバー形成用の核として用いることが出来る。

【0070】特に、Pd、Niにおいては低温（450℃以上の温度）でグラファイトナノファイバーを生成することが可能である。Fe、Co、を用いたカーボンナノチューブの生成温度は800℃以上必要なことから、Pd、Niを用いてのグラファイトナノファイバー材料の作成は、低温で可能なため、他の部材への影響や、製造コストの観点からも好ましい。

【0071】以下この原理に基づき、本発明を適用可能な電子放出素子を複数配して得られる電子源について、図8を用いて説明する。図8において、81は電子源基体、82はX方向配線、83はY方向配線である。84は本発明の電子放出素子、85は結線である。

【0072】m本のX方向配線82は、DX₁、DX₂、...DX_mからなり、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成された導電性金属等で構成することができる。配線の材料、膜厚、巾は、適宜設計される。Y方向配線83は、DY₁、DY₂、...DY_nのn本の配線よりなり、X方向配線82と同様に形成される。これらm本のX方向配線82とn本のY方向配線83との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電氣的に分離している（m、nは、共に正の整数）。

【0073】不図示の層間絶縁層は、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成されたSiO₂等で構成される。例えば、X方向配線82を形成した電子源基体81の全面或は一部に所望の形状で形成され、特に、X方向配線82とY方向配線83の交差部の電位差に耐え

得るように、膜厚、材料、製法が、適宜設定される。X方向配線82とY方向配線83は、それぞれ外部端子として引き出されている。

【0074】電子放出素子84を構成する一対の電極（不図示）は、m本のX方向配線82とn本のY方向配線83と導電性金属等からなる結線85によって電氣的に接続されている。

【0075】X方向配線82とY方向配線83を構成する材料、結線85を構成する材料及び一対の素子電極を構成する材料は、その構成元素の一部あるいは全部が同一であっても、またそれぞれ異なってもよい。これら材料は、例えば前述の素子電極の材料より適宜選択される。素子電極を構成する材料と配線材料が同一である場合には、素子電極に接続した配線は素子電極ということもできる。

【0076】X方向配線82には、X方向に配列した電子放出素子84の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y方向配線83には、Y方向に配列した電子放出素子84の各列を入力信号に応じて、変調するための不図示の変調信号発生手段が接続される。各電子放出素子に印加される駆動電圧は、当該素子に印加される走査信号と変調信号の差電圧として供給される。

【0077】上記構成においては、単純なマトリクス配線を用いて、個別の素子を選択し、独立に駆動可能とすることができる。

【0078】このような単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した画像形成装置について、図9を用いて説明する。図9は、画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図であり、図9において、81は電子放出素子を複数配した電子源基体、91は電子源基体81を固定したリアプレート、96はガラス基体93の内面に蛍光膜94とメタルバック95等が形成されたフェースプレートである。92は、支持枠であり該支持枠92には、リアプレート91、フェースプレート96がフリットガラス等を用いて接続されている。外囲器97は、例えば大気中、真空中あるいは、窒素中で、400～500度の温度範囲で10分以上焼成することで、封着して構成される。

【0079】外囲器97は、上述の如く、フェースプレート96、支持枠92、リアプレート91で構成される。リアプレート91は主に電子源基体81の強度を補強する目的で設けられるため、電子源基体81自体で十分な強度を持つ場合は別体のリアプレート91は不要とすることができる。即ち、電子源基体81に直接支持枠92を封着し、フェースプレート96、支持枠92及び電子源基体81で外囲器97を構成しても良い。一方、フェースプレート96、リアプレート91間に、スペーサーとよばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器97を構成する

こともできる。

【0080】本実施の形態の画像形成装置は、テレビジョン放送の表示装置、テレビ会議システムやコンピュータ等の表示装置の他、感光性ドラム等を用いて構成された光プリンタとしての画像形成装置としても用いることができる。

【0081】

【実施例】以下、本実施の形態についての具体的な実施例を詳細に説明する。

【0082】＜実施例1＞図1に本実施例の電子放出素子の製造方法を、図2-aには作製した電子放出素子の平面図、及び図2-bには断面図を示した。以下に、本実施例の電子放出素子の製造工程を詳細に説明する。

【0083】（工程1）基板1に石英基板を用い、十分洗浄を行った後、陰極電極3として厚さ5nmのTi及び厚さ50nmのPt、エッチングストップ層7として厚さ10nmのTi及び、触媒材料層6として厚さ20nmのPdを、スパッタ法により連続的に蒸着を行なった（図1-a）。

【0084】（工程2）次に、工程1の積層体全体に、シリカの球状微粒子（直径200nm）を5wt%含む水溶液をスピコートにより分散し、120℃で20分乾燥して、マスク材料5として、直径200nmの径球状微粒子を各粒子が接するように並べた（図1-b）。

【0085】（工程3）次に、マスク材料5の上から積層体を、Arガスによる、イオンビームエッチングによりドライエッチングした。マスク材料5は真球状であるために端部から削られていき、エッチングの進行と共にマスク材料5の直径が減少していく。エッチングストップ層7上の触媒材料層6がマスク材料5の形状変化に伴い、独立した塊状にエッチングされていく。マスク材料5が完全に消失するまでエッチングを進行させ、触媒材料からなる塊6の直径がおおよそ20nm程となった所でエッチングを終了した。エッチングストップ層7はほとんどエッチングされないため、エッチングストップ層7上に、厚さ及び幅が20nm程の触媒塊6が均等な間隔に形成された。ある触媒塊6の中心から、隣の触媒塊6の中心までの距離は200nmであった（図1-c）。

【0086】（工程4）次に、フォトリソグラフィーにより、ネガ型フォトレジスト（RD2000/東京応化製）を用いて積層体上にレジストパターンを形成し、その上からスパッタ法により、絶縁層4として厚さ1μmのSiO₂、引出し電極2として厚さ30nmのTaを蒸着し、リフトオフにより直径2μmの孔を形成した（図1-d）。

【0087】（工程5）続いて、窒素希釈した0.1%エチレン気流中で500℃、10分間加熱処理をして、孔内の触媒塊6が露出している領域に直径20nm～30nm程度で、屈曲しながら繊維状に伸びたカーボンファイバー8を形成した。このときカーボンファイバー8

の厚さは約500nmとなっていた（図1-e）。

【0088】本素子を図7の真空装置70中で、真空排気装置71によって 2×10^{-6} Paに到達するまで十分に排気し、図7に示したように素子からH=2mm離れた位置に陽極73として蛍光体72を設置した。陽極（アノード）電圧としてVa=8kVを印加し、この状態で陰極から電子放出が起こっていない事を確認し、引き出し電極に駆動電圧Vfとしてパルス電圧を印加していくと、Vf=10V程のところから陽極-陰極間電流Ieが観測され始めた。Vf=20Vのときに蛍光体の発光を観測すると、発光領域内の輝度分布が少なく、長時間安定した発光が確認できた。

【0089】＜実施例2＞工程1においてNiの触媒材料層6を形成し、工程3を以下のようにした以外は、実施例1と同様にして電子放出素子を作製した。

【0090】（工程3）マスク材料5の上から積層体を、FeCl₃水溶液にてウェットエッチングした。エッチングの進行とともに、マスク材料5はエッチング前の真球状を保ち、マスク材料5の下の触媒材料層6が独立した塊状にオーバーエッチングされていく。触媒材料からなる塊6の直径がおおよそ20nm程となったところでエッチングを終了した。続いて、バッファーフッ酸を用いてマスク材料5を選択的に取り除くと、実施例1と同様に触媒塊6が均一に形成された。

【0091】以上のようにして作製した電子放出素子を、図7のような構成で、Vf=20Vにて駆動すると、実施例1のように安定したIeが得られた。

【0092】＜実施例3＞実施例3として、絶縁基板上に間隙を隔てて素子陰極電極と引き出し電極を形成した、横型構造の電子放出素子の例を示した。以下、図3にそって本実施例の電子放出素子の製造方法を説明する。

【0093】（工程1）石英基板1上に、レジストパターン9を形成し、陰極電極3として厚さ5nmのTi及び、厚さ50nmのPt、エッチングストップ層7として厚さ20nmのTi、及び触媒材料層6として厚さ20nmのPdを、スパッタ法により連続的に蒸着を行なった。

【0094】続いて、実施例1の工程2と同様な方法で、マスク材料5として、シリカの球状微粒子（直径200nm）を各粒子が接するように並べた（図3-a）。

【0095】（工程2）次に、実施例1の工程3と同様な方法で、シリカの微粒子をマスクとしてエッチングを行い、陰極電極3上に触媒塊6を形成した（図3-b）。

【0096】（工程3）次に、初期のレジストパターン9を剥離した後、フォトリソグラフィー及びスパッタ法により、引き出し電極2として、厚さ5nmのTi及び厚さ50nmのPtを形成した。尚、間隙距離（素子陰

極電極3と引き出し電極2の間の距離)は4 μ mとした(図3-c)。

【0097】(工程4)続いて、実施例1の工程5と同様な方法で、カーボンファイバー8を形成した(図3-d)。

【0098】以上のようにして作製した電子放出素子を、図7のような構成で、 $V_f = 30V$ にて駆動すると安定したIeが得られた。

【0099】<実施例4>本発明を適用可能な電子放出素子を複数配して得られる画像形成装置について、図8、9、10を用いて説明する。

【0100】図8において、81は電子源基体、82はX方向配線、83はY方向配線である。84は実施例1または2の電子放出素子が複数個集合した電子源、85は結線である。

【0101】図8においてm本のX方向配線82はDX1、DX2、...、DXmからなり、蒸着法にて形成された厚さ約1 μ m、幅300 μ mのアルミニウム系配線材料で構成されている。配線の材料、膜厚、巾は、適宜設計される。Y方向配線83は厚さ0.5 μ m、幅100 μ m、DY1、DY2、...、DYnのn本の配線よりなり、X方向配線82と同様に形成される。これらm本のX方向配線82とn本のY方向配線83との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電気的に分離している(m、nは、共に正の整数)。

【0102】不図示の層間絶縁層は、スパッタ法等を用いて厚さ約1 μ mのSiO₂で構成された。X方向配線82を形成した電子源基体81の全面或は一部に所望の形状で形成され、特に、X方向配線82とY方向配線83の交差部の電位差に耐え得るように、本実施例では1素子当たりの素子容量が1pF以下、素子耐圧30Vになるように層間絶縁層の厚さが決められた。X方向配線82とY方向配線83は、それぞれ外部端子として引き出されている。

【0103】本発明の放出素子84を構成する一対の電極(不図示)は、m本のX方向配線82とn本のY方向配線83と導電性金属等からなる結線85によって電気的に接続されている。

【0104】X方向配線82には、X方向に配列した本発明の電子放出素子84の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y方向配線83には、Y方向に配列した本発明の電子放出素子84の各列を入力信号に応じて変調するための不図示の変調信号発生手段が接続される。各電子放出素子84に印加される駆動電圧は、当該素子84に印加される走査信号と変調信号の差電圧として供給される。本実施例においてはY方向配線83は高電位、X方向配線82は低電位になるように接続された。

【0105】上記構成においては、単純なマトリクス配線を用いて、個別の素子を選択し、独立に駆動可能とす

ることができる。

【0106】このような単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した画像形成装置について、図9を用いて説明する。本実施例では、ガラス基板材料としてソーダライムガラスを用いた画像形成装置の表示パネルについて説明する。

【0107】図9において、81は電子放出素子を複数配した電子源基体、91は電子源基体81を固定したリアプレート、96はガラス基体93の内面に蛍光膜94とメタルバック95等が形成されたフェースプレートである。92は、支持枠であり該支持枠92には、リアプレート91、フェースプレート96がフリットガラス等を用いて接続されている。97は外囲器であり、真空中で、450度の温度範囲で10分焼成することで、封着して構成される。

【0108】84は、図9における電子放出部に相当する。82、83は、本発明の電子放出素子の一対の素子電極と接続されたX方向配線及びY方向配線である。

【0109】外囲器97は、上述の如く、フェースプレート96、支持枠92、リアプレート91で構成される。一方、フェースプレート96、リアプレート91間に、スペーサーとよばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器98を構成した。

【0110】メタルバック95は、蛍光膜94作製後、蛍光膜94の内面側表面の平滑化处理(通常、「フィリミング」と呼ばれる。)を行い、その後Alを真空蒸着等を用いて堆積させることで作られた。

【0111】フェースプレート96には、更に蛍光膜94の導電性を高めるため、蛍光膜94の外側面に透明電極(不図示)を設けた。

【0112】図10は、画像形成パネルの回路例を示す図である。図10において、101は表示パネル、102は走査回路、103は制御回路、104はシフトレジスタ、105はラインメモリ、106は同期信号分離回路、107は変調信号発生器である。

【0113】走査回路102について説明する。同回路は、内部にM個のスイッチング素子を備えたもので(図中、S1ないしSmで模式的に示している)ある。各スイッチング素子は、直流電圧源Vxの出力電圧もしくは0[V](グラウンドレベル)のいずれか一方を選択し、表示パネル101の端子Dox1ないしDoxmと電気的に接続される。S1乃至Smの各スイッチング素子は、制御回路103が出力する制御信号Tscanに基づいて動作するものであり、例えばFETのようなスイッチング素子を組み合わせることにより構成することができる。

【0114】直流電圧源Vxは、本例の場合には本発明の電子放出素子の特性(電子放出しきい値電圧)に基づき走査されていない素子に印加される駆動電圧が電

子放出しきい値電圧以下となるような一定電圧を出力するように設定されている。

【0115】制御回路103は、外部より入力する画像信号に基づいて適切な表示が行なわれるように各部の動作を整合させる機能を有する。制御回路103は、同期信号分離回路106より送られる同期信号Tsyncに基づいて、各部に対してTscanおよびTsftおよびTmryの各制御信号を発生する。

【0116】同期信号分離回路106は、外部から入力されるNTSC方式のテレビ信号から同期信号成分と輝度信号成分とを分離する為の回路で、一般的な周波数分離（フィルター）回路等を用いて構成できる。同期信号分離回路106により分離された同期信号は、垂直同期信号と水平同期信号より成るが、ここでは説明の便宜上Tsync信号として図示した。前記テレビ信号から分離された画像の輝度信号成分は便宜上DATA信号と表した。該DATA信号はシフトレジスタ104に入力される。

【0117】シフトレジスタ104は、時系列的にシリアルに入力される前記DATA信号を、画像の1ライン毎にシリアル／パラレル変換するためのもので、前記制御回路103より送られる制御信号Tsftに基づいて動作する（即ち、制御信号Tsftは、シフトレジスタ104のシフトクロックであるということもできる。）。シリアル／パラレル変換された画像1ライン分（電子放出素子N素子分の駆動データに相当）のデータは、ld1乃至ldnのN個の並列信号として前記シフトレジスタ104より出力される。

【0118】ラインメモリ105は、画像1ライン分のデータを必要時間の間だけ記憶する為の記憶装置であり、制御回路113より送られる制御信号Tmryに従って適宜ld1乃至ldnの内容を記憶する。記憶された内容は、ld1'乃至ldn'として出力され、変調信号発生器107に入力される。

【0119】変調信号発生器107は、画像データld1'乃至ldn'の各々に応じて本発明の電子放出素子の各々を適切に駆動変調する為の信号源であり、その出力信号は、端子Doy1乃至DoyNを通じて表示パネル101内の本発明の電子放出素子に印加される。

【0120】前述したように、本発明を適用可能な電子放出素子は放出電流Ieに対して以下の基本特性を有している。即ち、電子放出には明確なしきい値電圧Vthがあり、Vth以上の電圧を印加された時のみ電子放出が生じる。電子放出しきい値以上の電圧に対しては、素子への印加電圧の変化に応じて放出電流も変化する。このことから、本素子にパルス状の電圧を印加する場合、例えば電子放出閾値以下の電圧を印加しても電子放出は生じないが、電子放出閾値以上の電圧を印加する場合には電子ビームが出力される。その際、パルスの波高値V

mを変化させる事により出力電子ビームの強度を制御することが可能である。また、パルスの幅Pwを変化させることにより出力される電子ビームの電荷の総量を制御する事が可能である。

【0121】従って、入力信号に応じて、電子放出素子を変調する方式としては、電圧変調方式、パルス幅変調方式等が採用できる。電圧変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器107として、一定長さの電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜パルスの波高値を変調するような電圧変調方式の回路を用いることができる。

【0122】パルス幅変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器107として、一定の波高値の電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜電圧パルスの幅を変調するようなパルス幅変調方式の回路を用いることができる。

【0123】シフトレジスタ104やラインメモリ105は、デジタル信号式を用いた。

【0124】本実施例では、変調信号発生器107には、例えばD/A変換回路を用い、必要に応じて増幅回路などを付加する。パルス幅変調方式の場合、変調信号発生器107には、例えば高速の発振器および発振器の出力する波数を計数する計数器（カウンタ）及び計数器の出力値と前記メモリの出力値を比較する比較器（コンパレータ）を組み合わせた回路を用いた。

【0125】ここで述べた画像形成装置の構成は、本発明を適用可能な画像形成装置の一例であり、本発明の技術思想に基づいて種々の変形が可能である。入力信号については、NTSC方式を挙げたが入力信号はこれに限られるものではなく、PAL、SECAM方式など他、これよりも、多数の走査線からなるTV信号（例えば、MUSE方式をはじめとする高品位TV）方式をも採用できる。

【0126】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明による電子放出素子を用いると、放出電流密度が高く、長寿命な電子源が実現できる。

【0127】また、画像形成装置においては、前記電子源より構成され、入力信号に基づいて画像を形成するため、より高精細な画像形成装置例えば、カラーフラットテレビが、実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による電子放出素子の製造方法の一例を示す図である。

【図2】本発明による電子放出素子の一例を示す図である。

【図3】本発明による電子放出素子の製造方法の他の例を示す図である。

【図4】本発明によるエッチング工程の一例を示す図である。

【図5】カーボンナノチューブの構造を示す概要図である。

【図6】グラファイトナノファイバーの構造を示す概要図である。

【図7】本発明による電子放出素子を動作させる時の構成例を示す図である。

【図8】本発明による電子放出素子を複数用いた単純マトリクス回路の構成例を示す図である。

【図9】本発明による電子源を用いた画像形成パネルの構成例を示す図である。

【図10】本発明による電子源を用いた画像形成パネルの回路例を示す図である。

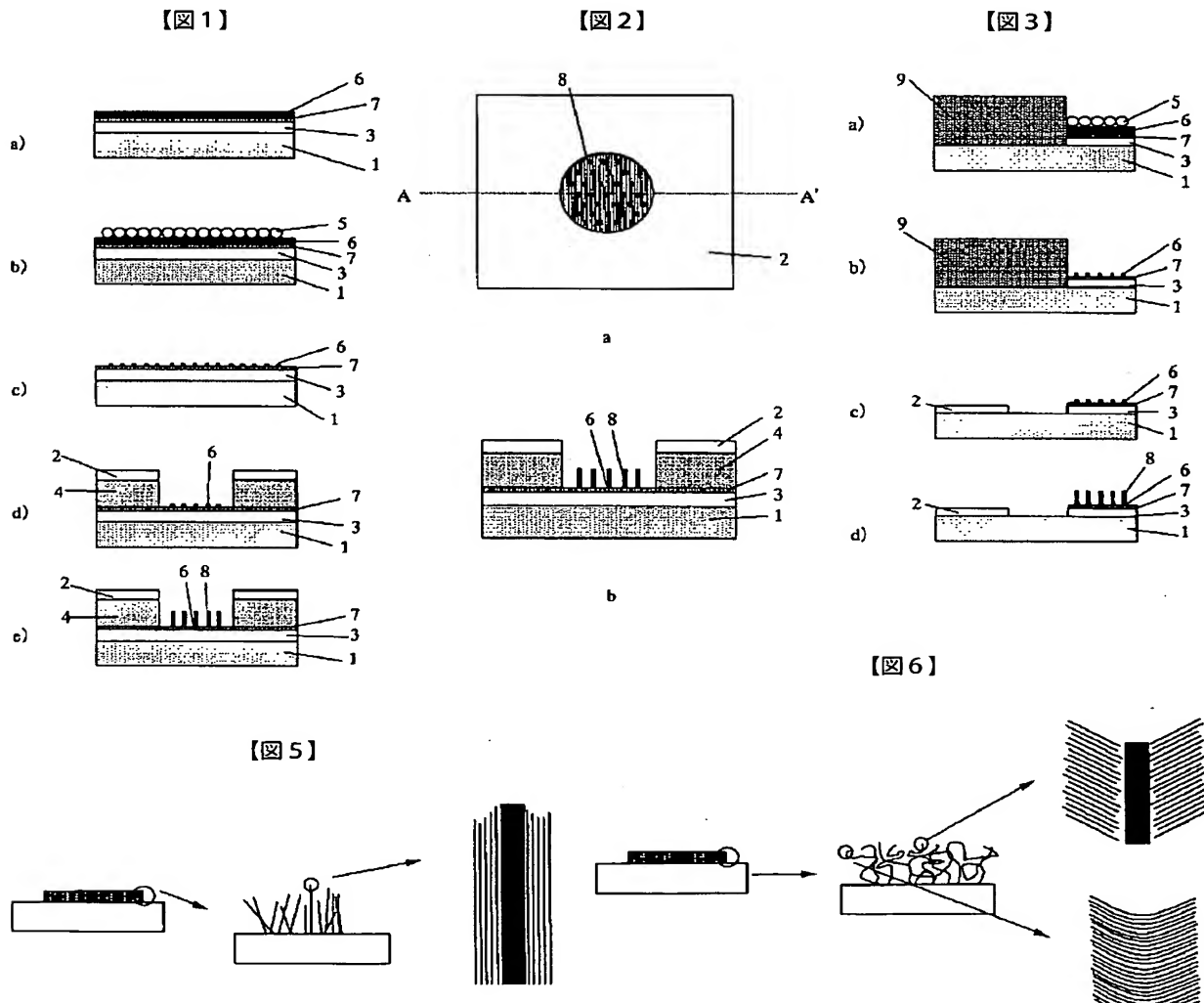
【図11】電子放出素子の従来例を示す図である。

【図12】電子放出素子の従来例を示す図である。

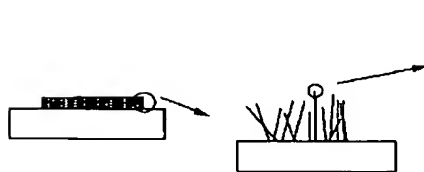
【図13】電子放出素子の従来例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 引き出し電極（ゲート電極）
- 3 陰極電極（カソード電極）
- 4 絶縁層
- 5 マスク材料
- 6 触媒材料層（触媒塊）
- 7 エッチングストップ層
- 8 カーボンファイバー
- 9 レジストパターン



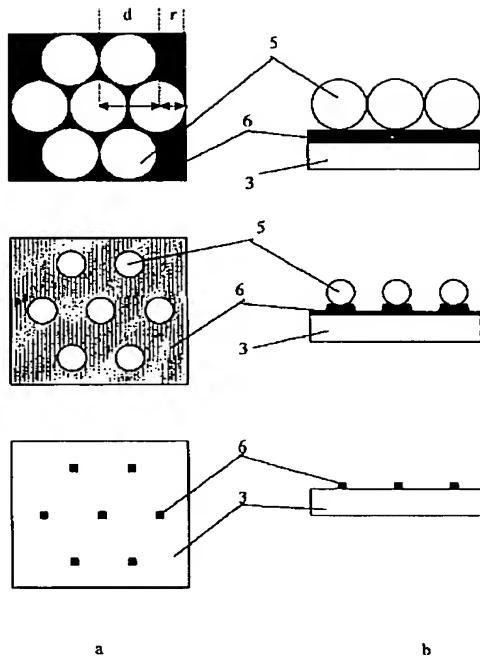
【図5】



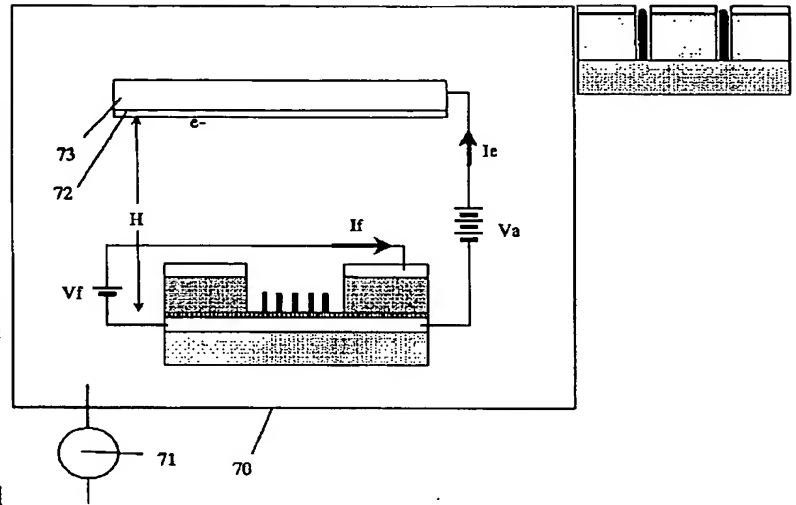
【図12】



【図4】

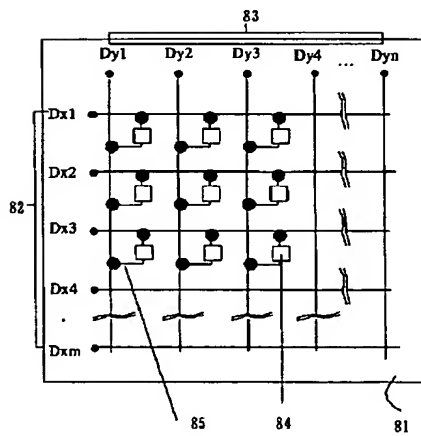


【図7】

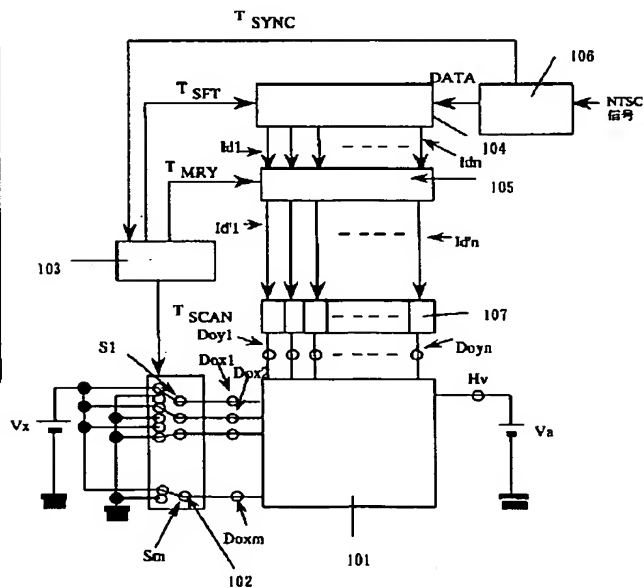


【図13】

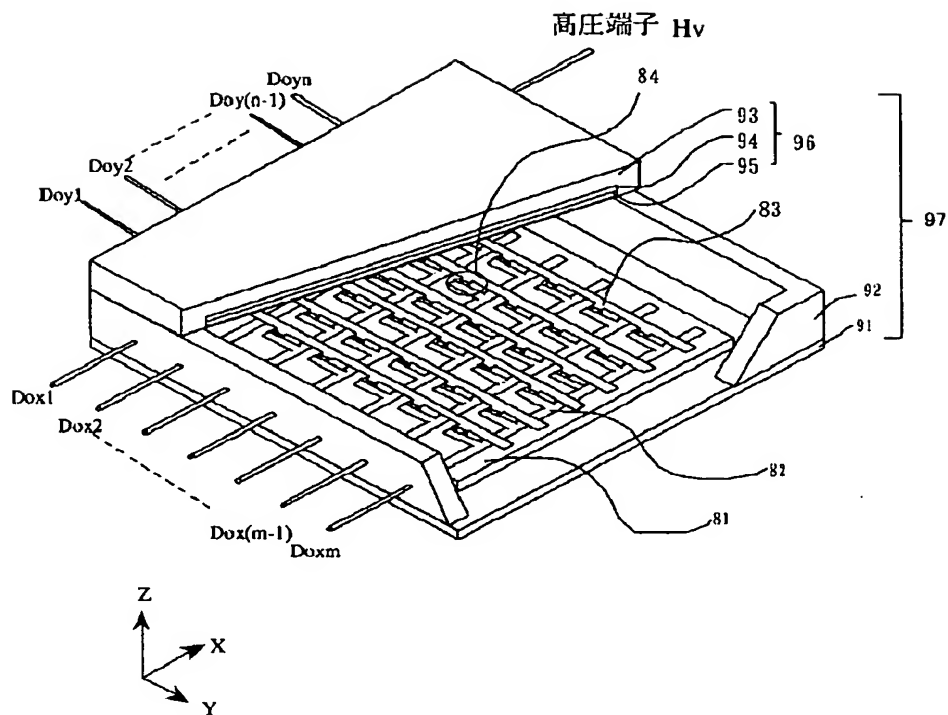
【図8】



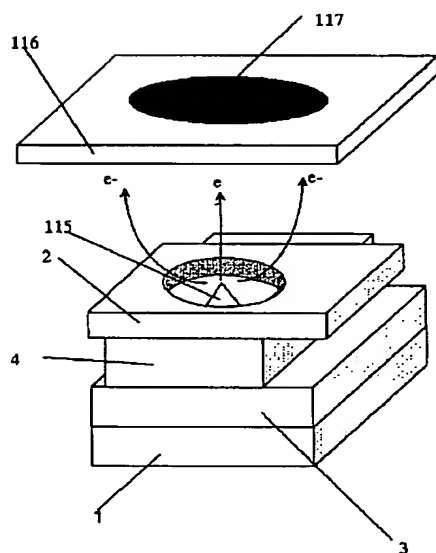
【図10】



【図9】



【図11】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-289086

(43)Date of publication of application : 04.10.2002

(51)Int. Cl. H01J 1/304
H01J 9/02
H01J 29/04
H01J 31/12

(21)Application number : 2001- (71)Applicant : CANON INC
089373
(22)Date of filing : 27.03.2001 (72)Inventor : KITAMURA SHIN
TSUKAMOTO TAKEO

(54) ELECTRON EMITTING ELEMENTELECTRON SOURCEIMAGE FORMING DEVICE AND
MANUFACTURING METHOD FOR ELECTRON EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electron emitting element having high current densitya long life and a simple manufacturing method such that emission points per unit area are increased by regulating the density of carbon fibers.

SOLUTION: An electron emitting element has a first electrode 3 on a substrate 1a second electrode 2 applying higher electric potential to the first electrode 3and a plurality of projections 8 on the first electrode 3. In the electron emitting elementthe plurality of projections 8 formed on the first electrode 3 are respectively grown from a lump 6 as a core arranged on the first electrode 3 at an interval each other.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]It is the first electrode on a substrate.

The second electrode that is arranged near this first electrode and impresses high potential to this first electrode.

A projection of plurality [top / said / first electrode].

It is the electron emission element provided with the above and each of two or more projections formed on said first electrode is characterized by growing up considering each of two or more lumps which kept an interval mutually on said 1st electrode and have been stationed as a core.

[Claim 2] The electron emission element according to claim 1 wherein said projection is a high projection of an aspect ratio which used carbon as the main ingredients.

[Claim 3] At least said projection A carbon fiber a carbon nanotube The electron emission element according to claim 1 or 2 choosing from a graphite fiber an amorphous carbon fiber diamond like carbon a diamond and a diamond fiber.

[Claim 4] The electron emission element according to any one of claims 1 to 3 wherein said lump is a conductive material which has a catalyst function which promotes growth of a carbon fiber.

[Claim 5] The electron emission element according to claim 4 wherein said conductive material is metal.

[Claim 6] The electron emission element according to any one of claims 1 to 5 wherein said lump uses as the main ingredients material chosen from carbon Fe nickel Co Rh Pd and Pt.

[Claim 7] An electron source wherein it is an electron source which connects two or more electron emission elements and this electron emission element is the electron emission element according to any one of claims 1 to 6.

[Claim 8] An image forming device comprising:

The electron source according to claim 7.

An image formation member which forms a picture with an electron emitted from this electron source.

[Claim 9] A manufacturing method of an electron emission element which has the first and the second electrode characterized by comprising the following and two or more projections which use as the main ingredients carbon arranged on this first electrode.

A process of forming the first and the second electrode.

A process of forming a film containing material which makes growth of carbon promote on said first electrode.

A process of dividing said film into two or more fields.

A process into which a projection which uses carbon as the main ingredients is grown up from said divided field.

[Claim 10]A manufacturing method of the electron emission element according to claim 9wherein a process of dividing said film into two or more fields includes a process of putting two or more particles in order and etching said film by using these particles as a mask on said film.

[Claim 11]A manufacturing method of the electron emission element according to claim 10 arranging so that said particle may contact mutually.

[Claim 12]A manufacturing method of the electron emission element according to claim 10 or 11wherein said particle uses silica as the main ingredients.

[Claim 13]A manufacturing method of the electron emission element according to any one of claims 10 to 12wherein a process of etching said film by using said particle as a mask is a process of etching said particle simultaneously and removing it.

[Claim 14]It is a manufacturing method of an electron emission element to a statement in either of claims 9 thru/or 13 having further the process of arranging a layer which controls etching between said film and said 1st electrode.

[Claim 15]A manufacturing method of the electron emission element according to any one of claims 9 to 14wherein a process of forming a projection which uses said carbon as the main ingredients includes a process formed with vapor phase growth by using carbon compound gas as a raw material.

[Claim 16]A projection used as the main ingredients said carbon A carbon fibera carbon nanotubeA manufacturing method of the electron emission element according to any one of claims 9 to 15 consisting of diamond a graphite fiberan amorphous carbon fiberdiamond like carbona diamondor a fiber.

[Claim 17]A manufacturing method of an electron emission element which has a conductive film characterized by comprising the following arranged on a substrateand two or more fibers which use as the main ingredients carbon arranged so that it may electrically connect with this conductive film.

A process of forming a conductive film on a substrate.

A process of forming a layer which has the material which promotes carbonaceous growth on this conductive film.

A process of patterning a layer which has the material which promotes growth of this carbon after desired shape.

A process of forming a fiber which uses carbon as the main ingredients in a layer which has the material which promotes growth of said carbon patterned after desired shape by this pattern process.

[Claim 18] A manufacturing method of an electron emission element which has a conductive film characterized by comprising the following arranged on a substrate and two or more fibers which use as the main ingredients carbon arranged so that it may electrically connect with this conductive film.

A process of forming a conductive film on a substrate.

A process of forming a layer which has the material which promotes carbonaceous growth on this conductive film.

A process of arranging two or more particles on a layer which has the material which promotes growth of this carbon.

By etching a layer which has the material which promotes growth of this carbon by using these particles as a mask A process of forming a fiber which uses carbon as the main ingredients on a layer which has the material which promotes growth of a process of patterning a layer which has the material which promotes growth of this carbon after desired shape and said carbon patterned after this desired shape.

[Claim 19] A manufacturing method of the electron emission element according to claim 18 wherein said two or more particles contact mutually and are arranged.

[Claim 20] A conductive film arranged on a substrate.

Two or more fibers which use as the main ingredients carbon arranged so that it may electrically connect with this conductive film.

A process of being a manufacturing method of an electron emission element provided with the above and forming a conductive film on a substrate It has the process of forming a fiber which uses carbon as the main ingredients on [each] a layer which has the material which promotes growth of plurality a process which is estranged mutually and formed and carbon of this plurality for a layer which has the material which promotes carbonaceous growth on this conductive film.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an electron emission element the electron source which used this an image forming device and the manufacturing method of an electron emission element.

[0002]

[Description of the Prior Art]The field emission type (FE type) electron emission element to which apply the strong electric field more than 10^6 V/cm to metal and electrons are made to emit from a surface of metal attracts attention.

[0003]What made the shape of the cone or the pyramid in the substantially vertical direction from the substrate as an example of FE type electron emission element For example C. A. Spindt and "Physical. Properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones" and the thing (following Spindt type) indicated by J. Appl. Phys. 475248 (1976) etc. are known. The mimetic diagram of the Spindt type electron emission element is shown in drawing 11. in drawing 11 -- 1 -- as for an insulating layer and 115a gate electrode and 3 are [the anode and 117] the shape of beam an emitter and 116 a cathode terminal and 4 a substrate and 2. If positive voltage is impressed to the gate electrode 2 to the emitter 115 electric field concentrates will happen at the tip of the radicalized emitter 115 and electrons will be emitted by the principle of operation.

[0004]As other structures what used carbon fibers such as a carbon nanotube for the emitter is indicated by JP9-221309A etc. The suitable electropositive potential for an extraction electrode is given and electron emission is made to perform to a carbon nanotube emitter as shown in drawing 12.

[0005]The example of the electron source in which the carbon nanotube was formed in fine pores is indicated by JP10-12124A and JP2000-86216A. The electron emission element of JP2000-86216A is shown in drawing 13.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Image forming devices such as a spontaneous light type image display device are required to obtain high-intensity [like CRT]. The fall of driver voltage and increase of the amount of emission electron from a cold cathode emitter are demanded for reduction of power consumption. There is still less current amount distribution for every pixel and the electron emission stable for a long time and luminescence of a fluorescent substance are needed.

[0007]In order to continue obtaining high-intensity for a long time taking into consideration the life of a fluorescent substance and cold cathode the cold cathode number per unit area is increased and the emission current from each cold cathode must be reduced. In order to fall driver voltage a radicalized structure like a Spindt type tip must be established so that electric field concentrates may happen easily.

[0008]It is easy to concentrate an electric field with a high aspect

ratio carbon fibers (fiber which uses carbon as the main ingredients) such as a carbon nanotube can make electron emission perform by the low voltage and each shape is detailed and they can carry out accumulation arrangement with high density per unit area. It is the material which also has the advantage that it can manufacture cheaply covering a large area with vapor phase growth etc. and was suitable as cold cathode such as an image forming device.

[0009] The method of arranging carbon fibers such as a carbon nanotube in the position of a request of a device After refining the carbon nanotube produced with arc discharge process and a laser ablation method There are a method of mixing and applying to a paste and a method of forming a catalyst metal thin film on a substrate changing into particles by heat treatment the exposure of an energy beam etc. and growing up a carbon fiber by using catalyst particles as a core by supplying and heating material gas.

[0010] When manufacturing carbon fibers such as a carbon nanotube as cold cathode of an image forming device a problem occurs here.

[0011] It is difficult to set a moderate interval and to arrange a carbon fiber regularly in the manufacturing method of the conventional carbon fiber -- the density of a carbon fiber -- homogeneity -- it was difficult to control highly. It is difficult for the integration density of a carbon fiber to be high and to apply an electric field to each fiber uniformly in the electron emission element using the carbon fiber produced by the conventional method. For this reason increase of the voltage impressed in order to obtain required current density was caused and the tendency little density of an electron emission point to be was considering the integration density of a fiber.

[0012] In order to use a carbon fiber more suitably as an electron emission element of an image forming device The integration density of a carbon fiber is controlled and it is considered as structure where an electric field is fully applied to each fiber and it is necessary to make the current density per pixel increase increasing an electron emission point and reducing the amount of emission electron from each fiber.

[0013] The place which it was made in order that this invention might solve the above technical problems and is made into the purpose Control the density of a carbon fiber the discharge point per unit area is made to increase and there is current density in providing the electron source the image forming device and the manufacturing method of an electron emission element using a high electron emission element with simple long life and manufacturing method and this.

[0014]

[Means for Solving the Problem]Namelythe second electrode that an electron emission element of this invention is arranged near the first electrode and this first electrode on a substrateand impresses high potential to this first electrodeIt is an electron emission element which has two or more projections on said first electrodeand each of two or more projections formed on said first electrode is characterized by growing up considering each of two or more lumps which kept an interval mutually on said 1st electrodeand have been stationed as a core.

[0015]As for said projectionin an electron emission element of this inventionit is preferred that it is a high projection of an aspect ratio which used carbon as the main ingredients.

[0016]As for said projectionit is preferred to be chosen from a carbon fibera carbon nanotubea graphite fiberan amorphous carbon fiberdiamond like carbona diamondand a diamond fiber at least.

[0017]As for said lumpit is preferred that it is a conductive material which has a catalyst function which promotes growth of a carbon fiberandas for said conductive materialit is more preferred that it is metal.

[0018]As for said lumpit is preferred to use as the main ingredients material chosen from carbonFenickelCoRhPdand Pt.

[0019]An electron source of this invention is an electron source which connects two or more electron emission elementsand is characterized by this electron emission element being the above-mentioned electron emission element.

[0020]This invention is characterized by an image forming device comprising the following.

The above-mentioned electron source.

An image formation member which forms a picture with an electron emitted from this electron source.

[0021]Two or more projections which use as the main ingredients carbon arranged on the first and the second electrodeand this first electrode the first of a manufacturing method of an electron emission element of this inventionA process of being a manufacturing method of an electron emission element which ****and forming the first and the second electrodeIt is characterized by having a process of forming a film containing material which makes growth of carbon promote on said first electrodea process of dividing said film into two or more fieldsand a process into which a projection which uses carbon as the main ingredients from said divided field is grown up.

[0022]It is preferred that a process of dividing said film into two or

more fields includes a process of putting two or more particles in order and etching said film by using these particles as a mask on said film[in the first place / of a manufacturing method of an electron emission element of this invention]and it is more preferred to be arranged so that said particle may contact mutually.

[0023]It is preferred that said particle uses silica as the main ingredients.

[0024]It is preferred that a process of etching said film by using said particle as a mask is a process of etching said particle simultaneously and removing it.

[0025]It is preferred to have further the process of arranging a layer which controls etching between said film and said 1st electrode.

[0026]It is preferred that a process of forming a projection which uses said carbon as the main ingredients includes a process formed with vapor phase growth by using carbon compound gas as a raw material.

[0027]It is preferred that a projection which uses said carbon as the main ingredients consists of diamond a carbon fibera carbon nanotubea graphite fiberan amorphous carbon fiberdiamond like carbona diamondor a fiber.

[0028]It has the second following of a manufacturing method of an electron emission element of this invention.

A conductive film arranged on a substrate.

A process of being a manufacturing method of an electron emission element which has two or more fibers which use arranged carbon as the main ingredients as it electrically connects with this conductive film and forming a conductive film on a substrate.

A process of forming a layer which has the material which promotes carbonaceous growth on this conductive filmA process of forming a fiber which uses carbon as the main ingredients in a layer which has the material which promotes growth of a process of patterning a layer which has the material which promotes growth of this carbon after desired shape and said carbon patterned after desired shape by this pattern process.

[0029]A conductive film in which the third of a manufacturing method of an electron emission element of this invention has been arranged on a substrateA process of being a manufacturing method of an electron emission element which has two or more fibers which use arranged carbon as the main ingredients as it electrically connects with this conductive film and forming a conductive film on a substrateA process of forming a layer which has the material which promotes carbonaceous growth on this

conductive filmA process of arranging two or more particles on a layer which has the material which promotes growth of this carbonand by etching a layer which has the material which promotes growth of this carbon by using these particles as a maskA process of patterning a layer which has the material which promotes growth of this carbon after desired shapeIt is characterized by having the process of forming a fiber which uses carbon as the main ingredients on a layer which has the material which promotes growth of said carbon patterned after this desired shapeandas for said two or more particlesit is preferred to contact mutually and to be arranged.

[0030]It has the fourth following of a manufacturing method of an electron emission element of this invention.

A conductive film arranged on a substrate.

A process of being a manufacturing method of an electron emission element which has two or more fibers which use arranged carbon as the main ingredients as it electrically connects with this conductive film and forming a conductive film on a substrate.

A process of forming a fiber which uses carbon as the main ingredients on [each] a layer which has the material which promotes growth of pluralitya process which is estranged mutually and formedand carbon of this plurality for a layer which has the material which promotes carbonaceous growth on this conductive film.

[0031]

[Embodiment of the Invention]With reference to drawingsan example of the suitable embodiment of this invention is explained in detail in illustration below. Howeverthe size of the component parts indicated to this embodimentconstruction materialshapeits relative configurationetc. are not the things of the meaning which limits the scope of this invention only to itas long as there is no specific statement in particular.

[0032]Firstshape equalization and density control management of a projection of the electron emission element which is the feature of this invention are explained below.

[0033]In this inventionthe fiber which uses carbon as the main ingredientsor a "carbon fiber" contains a carbon nanotubegraphite fiberamorphous carbon fiberand diamond fiber. As a synthesizing method of the fiber which uses carbon as the main ingredientsarc discharge processa laser vaporization methoda chemical-vapor-deposition method (the following CVD and description)etc. are typicaland there are a heat CVD method and a plasma enhancing CVD method as CVD method further. As a

means to carry a carbon fiber in electron devices such as an electron emission element as the negative pole since selective growth is possible the CVD method which used catalyst particles as the core is suitable.

[0034] If the catalyst material of the shape of an island about 10-30 nm in diameter exists on a substrate at the time of the pyrolysis of organic matter (carbon compounds) gas the catalyst material and organic matter will melt together and as for the CVD method which used catalyst particles as the core a carbon fiber will grow from there. For this reason if the catalyst particle is arranged at the desired place it is possible to arrange a carbon fiber selectively to that field. Therefore a "catalyst" is a material which promotes carbonaceous (carbon) growth.

[0035] The above-mentioned catalyst material is made into the shape of an island in this invention (it divides). As a concrete example as shown in drawing 4 it carries out by etching a catalyst material film by using particles as a mask.

[0036] drawing 4 -- the pattern of a catalyst material -- homogeneity -- it is a schematic diagram of the process arranged highly and top view and drawing 4-b as which drawing 4-a regarded the surface of these layered products from the mask side is a sectional view. In drawing 4 the layer (catalyst material layer) in which 3 contains a cathode electrode (cathode terminal) in and 6 includes a catalyst material and 5 are mask materials and they are particles in this example.

[0037] According to this invention if two or more particles used as a mask are arranged and the catalyst material concerned is etched on the film containing a catalyst material the film of the catalyst material corresponding to the early mask central part will lump-size (divided). Furthermore when it has arranged so that said two or more particles (initial mask) may be contacted the position (a catalyst material lump's center-to-center dimension d) of each lumps of a catalyst material is prescribed by the twice of the initial mask radius r and can control each lumps' (layer containing the divided catalyst material) interval as $d=2r$. Furthermore since it is selectable the initial mask radius r can set up the interval d arbitrarily.

[0038] By this method after forming the lump of a catalyst material in a desired position the fiber which uses carbon as the main ingredients is formed. A carbon fiber grows from the lump of a catalyst material for example by the pyrolysis of carbon compound gas.

[0039] As carbon compound gas the steam of organic solvent such as hydrocarbon gas such as ethylene methane propane propylene and acetylene or ethanol and acetone may be used.

[0040]choosing suitably the mask material 5 and the catalyst material layer 6 in these processes -- a carbon fiber -- homogeneity -- it is high and density control is attained. When the catalyst material layer 6 and cathode electrode 3 material etch and they do not have selectivitythe "etching stop layer" which is a layer for controlling etching may be put in between the catalyst material layer 6 and the cathode electrode 3. The kind of catalyst material is chosen with the kind of the carbon fiber to grow upand should just combine a suitable mask material and etching method according to it.

[0041]An electron emission point can be increased by being able to control the density of a carbon fiber by the above processesand making it an electric field built over each fiber by them. Thereforereducing the burst size of each fiberit is possible to increase current density and the life of electron emission material improves. In using as an image forming devicethere is no brightness unevennessdegradation of a fluorescent substance is controlledand it has uniform display properties over a long period of time. The process of fine-cluster-izing the catalyst material of this invention uniformly can be cheaply manufactured like the usual lithography process covering a large area.

[0042]Belowan example of the manufacturing method of the electron emission element of this invention is explained.

[0043]An example of the electron emission element composition which becomes effective [the manufacturing method of this invention] is shown in drawing 2. Drawing 2-a is a top view of the electron emission element concerning this embodimentand an A-A' sectional view [in / in drawing 2-b / drawing 2-a].

[0044]In drawing 2 1 a substrate and 2 a cash-drawer electrode (gate electrode) and 3 A cathode electrode (cathode terminal)The "etching stop layer" which is a layer for the catalyst lump (catalyst material layer) in which 4 has been arranged at the insulating layer and 6 has been arranged at desired intervaland 7 to control etchingand 8 are fibers (carbon fiber) which use carbon as the main ingredients.

[0045]An example of the manufacturing method of the electron emission element of this embodiment was shown in drawing 1. Hereafteralong with drawing 1order is explained for an example of the manufacturing method of the electron emission element of this embodiment later on.

[0046]Insulating substratessuch as silica glass which fully washed the surfaceare beforehand used as the substrate 1and the cathode electrode 3the etching stop layer 7and the layer 6 containing a catalyst material are laminated on the substrate 1 (drawing 1 - a).

[0047]The cathode electrode 3the etching stop layer 7and the catalyst

material layer (layer containing a catalyst material) 6 are suitably formed by general vacuum film production artsuch as vacuum deposition and a sputtering techniquephotolithography technologyetc.

[0048]The cathode electrode 3 has conductivityfor exampleis suitably chosen from the metallic compounds of the nitride of carbonmetal and metalmetaled carbidea metaled boridea semiconductorand a semiconductor.

[0049]The material of the etching stop layer 7 is chosen with the below-mentioned catalyst material layer 6 and the mask material 5and may omit the etching stop layer 7. As a materialit is suitably chosen from the metallic compounds of the nitride of carbonmetal and metalmetaled carbidea metaled boridea semiconductorand a semiconductor. As thickness of the etching stop layer 7it is set up in several micrometers from several nanometers. When arranging the etching stop layer 7it has conductivityin order to take the electrical link of the catalyst material layer 6 and the cathode electrode 3.

[0050]The charge of a principal member of the catalyst material layer 6 is suitably chosen from the mixture of at least one or more sorts of metal chosen from nickelCoFeCrRhPtPdYLaand Ceand these metal or carbonand carbide. And the catalyst material layer 6 has conductivityin order to take the electrical link of the carbon fiber 8 and the cathode electrode 3.

[0051]Nextthe mask material 5 is formed on the catalyst material layer 6 (drawing 1 - b). The mask material 5 is formed by general vacuum film production artsuch as a spin coat methodthe sprinkling methoda vacuum deposition methoda sputtering techniqueand photolithography technology.

[0052]When using particles as the mask material 5the particles of inorganic substancessuch as particles of organic matterssuch as polymethylmethacrylate (PMMA)silicaand aluminaare used. The material layer suitably chosen from the metallic compounds of the nitride of carbonmetal and metal which were formed the organic system resist patterned by photo lithography and in the shape of an islandmetaled carbidea metaled boridea semiconductorand a semiconductor can be used as a mask. not only two or more catalyst lumps' 6 density control but each catalyst lump's 6 interval -- homogeneity -- in order to control highlyit is preferred to use the spherical particle of organicity and an inorganic system. For exampleif the solution of the spherical particle of silica is applied with a spin coat methodis calcinated and moisture is removedthe spherical particle of silica can be arranged in on the catalyst material layer 6. According to this invention person's etc. knowledgeit is possible by adjusting the concentration of the solution of silica spherical particles suitably to form the layer which contacted

two or more spherical particles mutually.

[0053]The area (it is a diameter in the case of a spherical particle) of mask pattern shape is suitably set up from the range of tens of micrometers from tens of nm.

[0054]Nextthe process of etching the catalyst material layer 6 is performed by using the mask material 5 as a mask (drawing 1 - c). This etching process is roughly classified into two patterns. 1) When the catalyst material layer 6 is etched with the mask material 5. 2) When the catalyst material layer 6 is selectively etched to the mask material 5. *****.

[0055]The wet etching according to an etching reagent as an etching methodThe dry etching by etching gas the chemical dry etching by reactive ionsThe physical dry etching by the high energy ion of tracking etc. are used and it is suitably chosen in combination with the mask material 5 the catalyst material layer 6 and the etching stop layer 7 or cathode electrode 3 material.

[0056]If the catalyst material layer 6 is etched by this process it will originate in the shape of the mask material 5 and the island-like catalyst lump (two or more catalyst material layers from which each was separated) 6 will be formed.

[0057]A way the mask material 5 may remain on the catalyst lump 6 in this etching process (for example above 2) etc. In that case the process which calcinates the mask material 5 or is removed by selective etching is added.

[0058]Nextthe insulating layer 4 and the extraction electrode (gate electrode) 2 are formed in a part of above-mentioned laminated structure (drawing 1 - d). The insulating layer 4 and the extraction electrode 2 are formed by general vacuum film production arts such as vacuum deposition and a sputtering technique and photolithography technology.

[0059]As a material of the insulating layer 4 a high material of the pressure-proofing which ceases in a high electric field is desirable and is chosen suitably. As thickness of the insulating layer 4 it is chosen from tens of nm in tens of micrometers.

[0060]The material which has conductivity is suitably chosen as the extraction electrode 2. As thickness of the extraction electrode 2 it is set up in several micrometers from several nanometers. Preferably the heat-resistant material of the nitride of carbon metal and metal and metal carbide is desirable.

[0061]Nextthe carbon fiber 8 is formed for the catalyst lump 6 which has exposed as a core (drawing 1 - e).

[0062]The carbon fiber 8 is formed using growth of the needle crystal

using the nuclear growth by CVD growth of a crystal whisker etc. The shape of the carbon fiber 8 is controlled by the shape and material of the kind of gas used for a CVD method the means of gas decomposition a flow growing temperature and the catalyst lump 6. Shape may be controlled by applying an electric field at the time of CVD.

[0063] With the carbon fiber in this invention the pillar-shaped substance which uses carbon as the main ingredients or "the quality of a linear substance which uses carbon as the main ingredients" is contained. As a material which constitutes a carbon fiber carbon compound such as carbides such as TiC ZrC HfC TaC SiC and WC amorphous carbon graphite diamond like carbon and a diamond are also included.

[0064] The example of the carbon fiber which decomposes and can do organic matter gas using a catalyst is shown in drawing 5 and 6. With each figure the gestalt which is visible to most left-hand side on an optical microscope level (~ 1000 times) the gestalt which is in sight on a scanning electron microscope (SEM) level (~ 30000 times) in middle and right-hand side show typically the gestalt of the carbon which appears on a transmission electron microscope (TEM) level (~ 1 million times).

[0065] As shown in drawing 5 that in which graphene takes the gestalt of cylindrical shape (that from which the cylindrical shape has the multiplet structure is called a multiwall nanotube) is called a carbon nanotube and the threshold falls most at the time of the structure where especially the tube tip was made to open wide.

[0066] Or the carbon fiber comparatively generated at low temperature is shown in drawing 6 using a catalyst like a carbon nanotube. The carbon fiber of this gestalt comprises a layered product (for this reason although it may be called graphite nanofiber the rate of amorphous structure increases with temperature) of graphene.

[0067] A carbon nanotube and graphite nanofiber change with the kind of catalyst and temperature of decomposition with temperature it may be selectable and only one of structures may be able to do the thing which has both structures with the same catalyst.

[0068] The threshold of electron emission is about 1V-10V/micrometer and both of the carbon fibers are preferred as an electron emission member of this invention.

[0069] Although FeCo etc. are generally used in formation of a carbon nanotube as a catalyst also in Pd and nickel it can use as a core for carbon fiber formation of this invention.

[0070] It is possible to generate graphite nanofiber at low temperature (temperature of not less than 450 **) in Pd and nickel especially. Since not less than 800 ** of generation temperature of the carbon nanotube

using Fe and Co is required since creation of the graphite nanofiber material using Pd and nickel is possible at low temperature it is preferred also from the influence of the member on others and a viewpoint of a manufacturing cost.

[0071] The electron source acquired by allotting below two or more electron emission elements which can apply this invention based on this principle is explained using drawing 8. As for 81 in drawing 8 the direction wiring of X and 83 are the direction wiring of Y an electron source base and 82. 84 is an electron emission element of this invention and 85 is connection.

[0072] the direction wiring 82 of X of m book -- DX_1, DX_2 and .. it consists of DX_m and can constitute from a conductive metal etc. which were formed using a vacuum deposition method print processes a sputtering technique etc. The material of wiring thickness and width are designed suitably. The direction wiring 83 of Y is DY_1 and DY_2 .. It consists of wiring of n book of DY_n and is formed like the direction wiring 82 of X. The unillustrated layer insulation layer is provided between the direction wiring 82 of X of these m book and the direction wiring 83 of Y of n book and both are separated electrically (both m and n are positive integers).

[0073] an unillustrated layer insulation layer comprises SiO_2 etc. which were formed using a vacuum deposition method print processes a sputtering technique etc. For example it is formed in the whole surface of the electron source base 81 or the shape of in part a request where the direction wiring 82 of X was formed and thickness material and a process are suitably set up so that the potential difference of the intersection of the direction wiring 82 of X and the direction wiring 83 of Y can be borne especially. The direction wiring 82 of X and the direction wiring 83 of Y are pulled out as an external terminal respectively.

[0074] The electrode (un-illustrating) of the couple which constitutes the electron emission element 84 is electrically connected by the connection 85 which consists of the direction wiring 82 of X of m book the direction wiring 83 of Y of n book a conductive metal etc.

[0075] The material which constitutes the material which constitutes the direction wiring 82 of X and the direction wiring 83 of Y the material which constitutes the connection 85 and the element electrode of a couple may have same some or all of the composing element or may differ respectively. These materials are suitably chosen from the material of the above-mentioned element electrode for example. When the material and the wiring material which constitute an element electrode are the same the wiring linked to an element electrode can also be called

element electrode.

[0076]The scanning signal apply means which is not illustrated [which impresses the scanning signal for choosing the line of the electron emission element 84 arranged in the direction of X] is connected to the direction wiring 82 of X. On the other hand the modulating-signal generating means which is not illustrated for modulating each sequence of the electron emission element 84 arranged in the direction of Y according to an input signal is connected to the direction wiring 83 of Y. The driver voltage impressed to each electron emission element is supplied as difference voltage of the scanning signal and modulating signal which are impressed to the element concerned.

[0077]In the above-mentioned composition using simple matrix wiring an individual element can be chosen and a drive can be made independently possible.

[0078]The image forming device constituted using the electron source of such passive-matrix arrangement is explained using drawing 9. In [drawing 9 is a mimetic diagram showing an example of the display panel of an image forming device and] drawing 9 The electron source base in which 81 allotted two or more electron emission elements the rear plate in which 91 fixed the electron source base 81 and 96 are the faceplates in which the fluorescent screen 94 and the metal back 95 grade were formed in the inner surface of the glass substrate 93. 92 is a buck and the rear plate 91 and the faceplate 96 are connected to this buck 92 using frit glass etc. For example out of the atmosphere a vacuum or nitrogen the envelope 97 is calcinating 10 minutes or more and is sealed and constituted in the temperature requirement of 400 to 500 degrees.

[0079]The envelope 97 comprises the faceplate 96 the buck 92 and the rear plate 91 like ****. Since it is provided in order to mainly reinforce the intensity of the electron source base 81 the rear plate 91 can be made unnecessary [the rear plate 91 of a different body] when it has intensity sufficient by electron source base 81 the very thing. That is the buck 92 may be directly sealed to the electron source base 81 and the envelope 97 may consist of the faceplate 96 the buck 92 and the electron source base 81. The envelope 97 which has sufficient intensity to atmospheric pressure by installing the base material which is not illustrated [which is called a spacer] between the faceplate 96 and the rear plate 91 on the other hand can also be constituted.

[0080]The image forming device of this embodiment can be used also as an image forming device as an optical printer constituted using the photosensitive drum besides the display of television broadcasting and displays such as a video conference system and a computer etc.

[0081]

[Example] Hereafter the concrete example about this embodiment is described in detail.

[0082] About the manufacturing method of the electron emission element of this example it is drawing 2 to <Example 1> drawing 1. - The top view of the electron emission element produced to a and drawing 2 - The sectional view was shown in b. Below the manufacturing process of the electron emission element of this example is explained in detail.

[0083] (Process 1) After using a quartz substrate for the substrate 1 and washing enough as the cathode electrode 3 5-nm-thick Ti and 50-nm-thick Pt 20-nm-thick Pd was performed as the etching stop layer 7 and it vapor-deposited continuously by the sputtering technique as 10-nm-thick Ti and the catalyst material layer 6 (drawing 1 - a).

[0084] the layered product whole of the (process 2) next the process 1 -- the spherical particles (200 nm in diameter) of silica -- 5wt% -- the spin coat distributed the included solution and it dried at 120 ** for 20 minutes and as the mask material 5 path spherical particles 200 nm in diameter were put in order so that each particle might touch (drawing 1 - b).

[0085] Dry etching of the layered product was carried out by the ion beam etching by Ar gas from on the (process 3) next the mask material 5. Since the mask material 5 is a real ball-like it is deleted from the end and the diameter of the mask material 5 decreases with advance of etching. The catalyst material layer 6 on the etching stop layer 7 is etched into massive [independent] in connection with the shape change of the mask material 5. Etching was advanced until the mask material 5 disappeared thoroughly and the diameter of the lump 6 which consists of catalyst materials ended etching in the place used as about about 20 nm. Since the etching stop layer 7 was hardly etched the catalyst lump 6 thickness and whose width are about 20 nm was formed on the etching stop layer 7 at equivalent interval. The distance from a certain catalyst lump's 6 center to the next catalyst lump's 6 center was 200 nm (drawing 1 - c).

[0086] By the (process 4) next photo lithography form a resist pattern on a layered product using negative-mold photoresist (RD2000/Tokyo adaptation make) and by a sputtering technique from on the. 30-nm-thick Ta was vapor-deposited as 1-micrometer-thick SiO₂ and the cash-drawer electrode 2 as the insulating layer 4 and a hole 2 micrometers in diameter was formed by the lift off (drawing 1 - d).

[0087] carrying out heat-treatment for 500 ** and 10 minutes in the (process 5) then the 0.1% ethylene air current which carried out nitrogen dilution -- a hole -- the carbon fiber 8 extended to fibrous was formed

in the field which the inner catalyst lump 6 has exposed at 20 nm - about 30 nm in diameter being crooked. The thickness of the carbon fiber 8 was set to about 500 nm at this time (drawing 1 - e).

[0088] In the vacuum devices 70 of drawing 7 this element was fully exhausted until it reached 2×10^{-6} Pa with the evacuation device 71 and the fluorescent substance 72 was installed in the position which is separated from an element H= 2 mm as shown in drawing 7 as the anode 73. When $V_a=8$ kV was impressed as anode (anode) voltage it checked that electron emission was not generated by the negative pole in this state and pulse voltage was impressed to the extraction electrode as the driver voltage V_f the current I_e between the anode-negative poles began to be observed from the place like $V_f=10$ V. When luminescence of the fluorescent substance was observed at the time of $V_f=20$ V there was little luminance distribution in a luminous region and luminescence stable for a long time has been checked.

[0089] The catalyst material layer 6 of nickel was formed in <Example 2> process 1 and the electron emission element was produced like Example 1 except having performed the process 3 as follows.

[0090] (Process 3) Wet etching of the layered product was carried out in FeCl_3 solution from on the mask material 5. With advance of etching the mask material 5 maintains the shape of a real ball before etching and over etching is carried out to massive [the catalyst material layer 6 under the mask material 5 became independent of]. Etching was ended in the place where the diameter of the lump 6 which consists of catalyst materials became about about 20 nm. Then when the mask material 5 was selectively removed using buffer fluoric acid the catalyst lump 6 was uniformly formed like Example 1.

[0091] When the electron emission element produced as mentioned above was driven with composition like drawing 7 $V_f=20$ V I_e stable like Example 1 was obtained.

[0092] The example of the electron emission element of the horizontal-type structure which separated the gap and formed the element cathode electrode and the extraction electrode on the insulating substrate as <Example 3> example 3 was shown. Hereafter along with drawing 3 the manufacturing method of the electron emission element of this example is explained.

[0093] (Process 1) The resist pattern 9 was formed on the quartz substrate 1 and as the cathode electrode 320-nm-thick Pd was performed as 5-nm-thick Ti and 50-nm-thick Pt and the etching stop layer 7 and it vapor-deposited continuously by the sputtering technique as 20-nm-thick Ti and the catalyst material layer 6.

[0094]Thenby the same method as the process 2 of Example 1as the mask material 5the spherical particles (200 nm in diameter) of silica were put in order so that each particle might touch (drawing 3 - a).

[0095]By the same method as the (process 2)next the process 3 of Example 1it etched by having used the particles of silica as the maskand the catalyst lump 6 was formed on the cathode electrode 3 (drawing 3 - b).

[0096]After exfoliating the (process 3)next the early resist pattern 95-nm-thick Ti and 50-nm-thick Pt were formed as the extraction electrode 2 by photo lithography and a sputtering technique. Gap distance (distance between the element cathode electrode 3 and the extraction electrode 2) was 4 micrometers (drawing 3 - c).

[0097]The carbon fiber 8 was formed by the same method as the (process 4)then the process 5 of Example 1 (drawing 3 - d).

[0098]Ie stable when the electron emission element produced as mentioned above was driven with composition like drawing 7 $V_f=30V$ was obtained.

[0099]The image forming device produced by allotting two or more electron emission elements which can apply <Example 4> this invention is explained using drawing 8and 9 and 10.

[0100]As for 81in drawing 8the direction wiring of X and 83 are the direction wiring of Y an electron source base and 82. The electron source in which two or more electron emission elements of Example 1 or 2 gathered 84and 85 are connection.

[0101]in drawing 8 -- the direction wiring 82 of X of m book -- DX_1DX_2 and .. it consists of DX_m and comprises an aluminum system wiring material about 1 micrometer in thicknessand 300 micrometers in width formed with vacuum deposition. The material of wiringthicknessand width are designed suitably. The direction wiring 83 of Y is 0.5 micrometer in thickness100 micrometers in width DY_1 and DY_2 .. It consists of wiring of n book of DY_n and is formed like the direction wiring 82 of X. The unillustrated layer insulation layer is provided between the direction wiring 82 of X of these m bookand the direction wiring 83 of Y of n book. Both are separated electrically (both m and n are positive integers).

[0102]The unillustrated layer insulation layer comprised SiO_2 about 1 micrometer thick using the sputtering technique etc. So that it may be formed in the whole surface of the electron source base 81 or the shape of in part a request where the direction wiring 82 of X was formed and the potential difference of the intersection of the direction wiring 82 of X and the direction wiring 83 of Y can be borne especiallyIn this examplethe thickness of the layer insulation layer was decided that the element capacity per element becomes 1 pF or less and the element

resisting pressure 30V. The direction wiring 82 of X and the direction wiring 83 of Y are pulled out as an external terminal respectively.

[0103]The electrode (un-illustrating) of the couple which constitutes the emission element 84 of this invention is electrically connected by the connection 85 which consists of the direction wiring 82 of X of m bookthe direction wiring 83 of Y of n booka conductive metaletc.

[0104]The scanning signal apply means which is not illustrated [which impresses the scanning signal for choosing the line of the electron emission element 84 of this invention arranged in the direction of X] is connected to the direction wiring 82 of X. On the other handthe modulating-signal generating means which is not illustrated for modulating each sequence of the electron emission element 84 of this invention arranged in the direction of Y according to an input signal is connected to the direction wiring 83 of Y. The driver voltage impressed to each electron emission element 84 is supplied as difference voltage of the scanning signal and modulating signal which are impressed to the element 84 concerned. In this examplethe direction wiring 83 of Y was connected so that high potential and the direction wiring 82 of X might become low voltage.

[0105]In the above-mentioned compositionusing simple matrix wiringan individual element can be chosen and a drive can be made independently possible.

[0106]The image forming device constituted using the electron source of such passive-matrix arrangement is explained using drawing 9. This example explains the display panel of the image forming device which used soda lime glass as a glass substrate material.

[0107]In drawing 9the electron source base in which 81 allotted two or more electron emission elementsthe rear plate in which 91 fixed the electron source base 81and 96 are the faceplates in which the fluorescent screen 94 and the metal back 95 grade were formed in the inner surface of the glass substrate 93. 92 is a buck and the rear plate 91 and the faceplate 96 are connected to this buck 92 using frit glass etc. 97 is an envelopeout of a vacuumis calcinating in the temperature requirement of 450 degrees for 10 minutesand is sealed and constituted.

[0108]84 is equivalent to the electron emission part in drawing 9. 82 and 83 are the direction wiring of X and the direction wiring of Y which were connected with the element electrode of the couple of the electron emission element of this invention.

[0109]The envelope 97 comprises the faceplate 96the buck 92and the rear plate 91 like ****. The envelope 98 which has sufficient intensity to atmospheric pressure by installing the base material which is not

illustrated [which is called a spacer] between the faceplate 96 and the rear plate 91 on the other hand was constituted.

[0110]The metal back 95 performed data smoothing (usually called "filming".) of the inner surface side surface of the fluorescent screen 94 after fluorescent screen 94 production and was made from making aluminum deposit using vacuum deposition etc. after that.

[0111]In order to improve the conductivity of the fluorescent screen 94 to the faceplate 96 further the transparent electrode (un-illustrating) was provided in the outside surface side of the fluorescent screen 94.

[0112]Drawing 10 is a figure showing the example of a circuit of an image formation panel. in drawing 10 -- 101 -- as for a shift register and 105a scanning circuit and 103 are [a synchronizing signal separate circuit and 107] modulating-signal generators a line memory and 106 a control circuit and 104 a display panel and 102.

[0113]The scanning circuit 102 is explained. The circuit is the thing provided with M switching elements (S1 thru/or Sm show typically among the figure) and is in an inside. Each switching element chooses the output voltage of the direct current voltage supply V_x or either of 0 [V]s (grand level) and is electrically connected with terminal Dox1 of the display panel 101 thru/or Doxm. Each switching element of S1 thru/or Sm operates based on the control signal Tscan which the control circuit 103 outputs.

For example it can constitute by combining a switching element like FET.

[0114]In this example the direct current voltage supply V_x are set up output the fixed voltage that the driver voltage impressed to the element which is not scanned based on the characteristic (electron emission threshold voltage) of the electronic electron emission element of this invention becomes below in electron emission threshold voltage.

[0115]The control circuit 103 has a function in which operation of each part is adjusted so that a suitable display may be performed based on the picture signal inputted from the exterior. The control circuit 103 generates each control signal of Tscan, Tsft and Tmry to each part based on the synchronized signal Tsync sent from the synchronizing signal separate circuit 106.

[0116]The synchronizing signal separate circuit 106 is a circuit for separating a synchronized signal ingredient and a luminance signal component from the TV signal of the NTSC system inputted from the outside and can be constituted using a general frequency separation (filter) circuit etc. Although the Vertical Synchronizing signal and the Horizontal Synchronizing signal were comprised the synchronized signal

separated by the synchronizing signal separate circuit 106 was illustrated as a Tsync signal after [expedient] explaining here. the luminance signal component of the picture separated from said TV signal -- for convenience -- a DATA signal -- a table -- the bottom. This DATA signal is inputted into the shift register 104.

[0117] It is for the shift register 104 carrying out serial/parallel conversion of said DATA signal inputted serially for every line of a picture. It operates based on the control signal Tsft sent from said control circuit 103 (that is it can also be said that the control signal Tsft is a shift clock of the shift register 104.). The data for the picture of one line by which serial/parallel conversion was carried out (equivalent to an electron emission element N matter henchman's drive data) is outputted from said shift register 104 as N parallel signals of Id1 thru/or Idn.

[0118] The line memory 105 is memory storage for between required time to memorize the data for the picture of one line.

According to the control signal Tmry sent from the control circuit 113 the contents of Id1 thru/or Idn are memorized suitably.

The memorized contents are outputted as I'd1 thru/or I'dn and are inputted into the modulating-signal generator 107.

[0119] The modulating-signal generator 107 is a signal source for carrying out the drive abnormal conditions of each of the electronic electron emission element of this invention appropriately according to each of image data I'd1 thru/or I'dn.

The output signal is impressed to the electronic electron emission element of this invention in the display panel 101 through terminal Doy1 thru/or Doyn.

[0120] As mentioned above the electron emission element which can apply this invention has the following basic characteristics to the emission current I_e . That is there is the clear threshold voltage V_{th} in electron emission and only when the voltage more than V_{th} is impressed electron emission arises. To the voltage more than an electron emission threshold emission current also changes according to change of the impressed electromotive force to an element. When impressing pulse form voltage to this element even if it impresses the voltage below an electron emission threshold for example electron emission is not produced from this but an electron beam is outputted when impressing the voltage beyond an electron emission threshold. In that case it is possible by changing the peak value V_m of a pulse to control the intensity of an output electron beam. It is possible to control the total amount of the

electric charge of the electron beam outputted by changing the width P_w of a pulse.

[0121]Therefore according to an input signal a voltage modulation method pulse width modulation etc. are employable as a method which modulates an electron emission element. It faces carrying out a voltage modulation method and the circuit of a voltage modulation method which generates the voltage pulse of fixed length and modulates the peak value of a pulse suitably according to the data inputted can be used as the modulating-signal generator 107.

[0122]It faces carrying out pulse width modulation and the circuit of pulse width modulation which generates the voltage pulse of fixed peak value and modulates the width of a voltage pulse suitably according to the data inputted can be used as the modulating-signal generator 107.

[0123]The digital signal type was used for the shift register 104 or the line memory 105.

[0124]In this example an amplifying circuit etc. are added to the modulating-signal generator 107 if needed for example using a D/A conversion circuit. In the case of pulse width modulation the circuit which combined the comparator (comparator) which compares with the output value of said memory the output value of a calculating machine (counter) and a calculating machine which calculates the wave number which a high-speed oscillator and an oscillator output for example was used for the modulating-signal generator 107.

[0125]The composition of the image forming device described here is an example of the image forming device which can apply this invention. Based on the technical thought of this invention various modification is possible.

About an input signal although NTSC system was held an input signal is not restricted to this and can also adopt the television signal (for example high-definition TVs including MUSE) method which consists of many scanning lines rather than this besides PAL and SECAM system etc.

[0126]

[Effect of the Invention] If the electron emission element by this invention is used as explained above emission current density is high and a long lasting electron source can be realized.

[0127] In an image forming device since it comprises said electron source and a picture is formed based on an input signal it is realizable higher definition image forming device for example color flat television.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a figure showing an example of the manufacturing method of the electron emission element by this invention.

[Drawing 2] It is a figure showing an example of the electron emission element by this invention.

[Drawing 3] It is a figure showing other examples of the manufacturing method of the electron emission element by this invention.

[Drawing 4] It is a figure showing an example of the etching process by this invention.

[Drawing 5] It is a schematic diagram showing the structure of a carbon nanotube.

[Drawing 6] It is a schematic diagram showing the structure of graphite nanofiber.

[Drawing 7] It is a figure showing the example of composition when operating the electron emission element by this invention.

[Drawing 8] It is a figure showing the example of composition of the passive-matrix circuit using the electron emission element by this invention two or more.

[Drawing 9] It is a figure showing the example of composition of the image formation panel using the electron source by this invention.

[Drawing 10] It is a figure showing the example of a circuit of the image formation panel using the electron source by this invention.

[Drawing 11] It is a figure showing the conventional example of an electron emission element.

[Drawing 12] It is a figure showing the conventional example of an electron emission element.

[Drawing 13] It is a figure showing the conventional example of an electron emission element.

[Description of Notations]

- 1 Substrate
 - 2 Extraction electrode (gate electrode)
 - 3 Cathode electrode (cathode terminal)
 - 4 Insulating layer
 - 5 Mask material
 - 6 Catalyst material layer (catalyst lump)
 - 7 Etching stop layer
 - 8 Carbon fiber
 - 9 Resist pattern
-